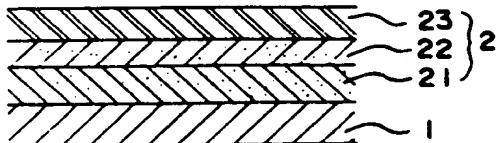


(54) DIAZO TYPE MULTICOLOR HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(11) 58-33493 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131273 (22) 21.8.1981
 (71) RICOH K.K. (72) YOSHIHIRO SUGURO(2)
 (51) Int. Cl³. B41M5/18//G03C1/52

PURPOSE: To obtain a fixable diazo type multi-color heat sensitive recording material, by laminating a layer containing a coupler reacted with a diazo compound at a high temp., a layer containing the diazo compound and a layer containing a specific coupler on support.

CONSTITUTION: A first layer 21 containing a coupler reacted with a diazo compound at a high temp., a second layer 22 containing the diazo compound and no coupler and a third layer 23 containing a coupler which is reacted with at least the diazo compound in the second layer and imparts an azo dye formed by this reaction having a color different from that of an azo dye formed from the coupler contained in the first layer are successively laminated on a support 1. In this constitution, if different couplers are used in the uppermost layer 23 and the lowermost layer 21, a mixed color of two kinds of azo dyes can be recorded as an image. In addition, if this heat sensitive recording material is exposed after heat printing and the residual diazo compound is fixed by photolysis, an image can not be formed even if reheating.

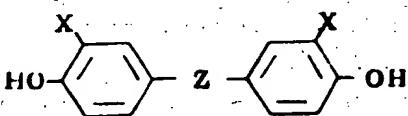


(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(11) 58-33494 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131195 (22) 21.8.1981
 (71) FUJI SHASHIN FILM K.K. (72) KEN IWAKURA(2)
 (51) Int. Cl³. B41M5/18

PURPOSE: To obtain a heat sensitive recording material having sufficient color forming concn, hardly generating fog and excellent in color fastness after color formation, by containing an electron donor type colorless dye and a specific electron receptor type dye in the heat sensitive recording material.

CONSTITUTION: In a heat sensitive recording material, an electron donor type colorless dye and an electron receptor type dye shown by formula [wherein Xs are a halogen atom or H (at least one of Xs is at least one halogen atom); Z is 4~18C alkylene residue, an aralkylene group and a cycloalkylene group] are contained. As the electron donor type colorless dye, a triarylmethane compound, a diphenylmethane compound and a xanthene compound are used. As the electron receptor type compound, a compound of which Z in the formula is 6~8C alkylene group is especially pref. In addition, one having Z with a carbon number of 3 or less is increased in water solubility and easily generates fog and therefore is not preferred. When the carbon number of Z is 19 or more, because the m.p. of almost all compounds is about room temp. or less, usefulness thereof is lowered.



(54) DIAZO TYPE HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(11) 58-33495 (A) (43) 26.2.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-131214 (22) 21.8.1981
 (71) RICOH K.K. (72) MASANAKA NAGAMOTO(4)
 (51) Int. Cl³. B41M5/18//G03C1/58

PURPOSE: To provide a diazo type heat sensitive recording material excellent in heat response and long-term preservability obtained, by forming a specific heat sensitive color forming layer containing an addition reaction product of 1, 3, 5-triacryloyl-hexahydro-S-triazine and fluoroglucine as a coupler on a support.

CONSTITUTION: A heat sensitive color forming layer containing a diazo compound, a coupler and a thermoplastic substance as main components is formed on a support and, as the aforementioned coupler, an addition reaction product of 1, 3, 5-triacryloyl-hexahydro-S-triazine and fluoroglucine is used. The aforementioned heat sensitive layer means a total coating layer comprising one layer or a multi-layer formed in order to support heat sensitive color forming layer forming components such as the diazo compound, the coupler and the thermoplastic substance on the support. Therefore, the heat sensitive color forming layer forming components are simultaneously contained in one layer or in multi-layered coating layer having two layers or more by dividing the same properly.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—33494

⑬ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号
108

厅内整理番号
6906—2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭56—131195

⑰ 発明者

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑯ 出 願 昭56(1981)8月21日

小林輝雄

⑯ 発明者 岩倉謙

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑯ 出願人

富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

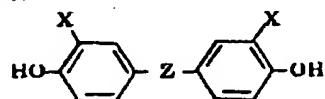
⑯ 発明者 石毛貞夫

明細書

1. 発明の名称 感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

電子供与性無色染料と下記一般式で表わされる
電子受容性化合物を含有することを特徴とする感
熱記録材料



上式中Xはハロゲン原子を、Zは炭素原子数4
から10までのアルキレン残基、アラルキレン残
基又はシクロアルキレン残基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感熱記録材料に関し、特に発色性を
向上させた感熱記録材料に関する。

感熱記録材料とは、熱エネルギーによる物質の
物理的、化学的变化を利用して画像記録を得るも
ので非常に多くのプロセスが研究されている。

熱による物質の物理的变化を利用したものとし
て、いわゆるワックスタイプ感熱記録紙なるもの

が古くからあり、心電図などに利用されている。
また、熱による化学变化を利用したものは、極々
の発色機構によるものが提案されているが、とり
わけ2成分発色系感熱記録材料と呼ばれるものが
代表的である。

2成分発色系感熱記録材料は、2種類の熱反応
性化合物を微粒子に分散し、これにペインダー等
を混合して2種類の熱反応性化合物をペインダー
等により隔離されるようにして支持体上に塗布し、
その一方、あるいは両方が加熱による浴融、接触
して生じる発色反応を利用して記録を得るもので
ある。この2種類の熱反応性化合物は、一般的には
電子供与性化合物と電子受容性化合物と呼ばれ
るもので、その組合せには非常に多くの種類が
ある。

具体的には、電子供与性無色染料としては、ト
リアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系
化合物、キサンテン系化合物、チアゼン系化合物、
スピロビラン系化合物などが用いられている。これら
の一部を例示すれば、トリアリールメタン系

化合物として、 α , β -ビス(ロージメチルアミノフェニル)- β -ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、 α , β -ビス(ロージメチルアミノフェニル)フタリド、 α -(ロージメチルアミノフェニル)- α -(β , β -ジメチルインドール- β -イル)フタリド、 α -(ロージメチルアミノフェニル)- α -(β -メチルインドール- β -イル)フタリド、等があり、シフェニルメタン系化合物としては、 α , β '-ビス- β -ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, α , β -トリクロロフェニルロイコオーラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(ロ-エトロアニリノ)ラクタム、ローダミンB(ロ-クロロアニリノ)ラクタム、ユージベンジルアミノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -メチル- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -メチル- β -シ

ロージナフトビラン、 β -ベンジルスピロージナフトビラン、 β -メチル-ナフト-(β -メトキシ-ペニソ)-スピロビラン、 β -プロピル-スピロ-ジベンゾビラン等がある。これらは单独もしくは混合して用いられる。

電子受容性化合物の具体例としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル、などがあり、特にフェノール化合物は、融点が希望する記録温度付近にあり、特に低融点化合物を用いる必要がないか、その量が少くてすむため、軽んで用いられ、例えば特公昭45-14039号、特公昭55-2,9830号等に詳しく述べられている。具体的には、 α -ターシヤリ・ブチルフェノール、 α -フェニルフェノール、 α -ヒドロキシシフェニキド、 α -ナフトル、 α -ナフトル、メチル- α -ヒドロキシベンゾエート、 α , α -ジヒドロキシビフェニル、 α , α -ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、 α , α -イソブロヒリデンビス(ユ-メチルフェノール)、

クロヘキシルメチルアミノフルオラン、 α - α -クロロアニリノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-モ-クロロアニリノ- β -ジエチルアミノフルオラン、 α -(β , β -ジクロロアニリノ)- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-オクチルアミノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-ジヘキシルアミノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-ブチルアミノ- β -クロロ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-エトキシエチルアミノ- β -クロロ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -クロロ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-ジフェニルアミノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -メチル- β -ジフェニルアミノフルオラン、ユ-エトキシエチルアミノ- β -ジエチルアミノフルオラン、ユ-アニリノ- β -メチル- β -ジフェニルアミノフルオラン、ユ-ブチルアミノ- β -エチルアミノフルオラン、ユ-エニル- β -ジエチルアミノフルオラン、等がありチシン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、ロ-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物としては、 β -メチルスピロジナフトビラン、 β -エチルスピロジナフトビラン、 α , β -ジクロロスピ

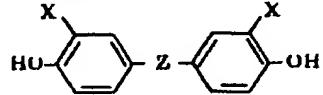
ル、 α , β -カセンダリー-イソブチリデンジフェノールなどがあげられる。しかしながら、これらのフェノール化合物は、必ずしも満足できる感熱素材とはいえない。

即ち、(1)電子供与性無色染料と組合せたときの発色濃度が十分でない。(2)カプリ(使用前の保存中の発色現象)を生じやすい。(3)発色後の発色体の堅牢性が十分でない。などのいずれかの欠点を有する。具体的な例をあげると、フェノール化合物として最も一般的に使用されている(α , β -ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン)は、上述した他の電子受容性化合物中では、最も高い発色濃度を与えるものであるが、カプリを発生しやすく、例えば電子供与性無色染料としてクリスタルバイオレットラクトンを用いた場合には、高湿多湿下(45°C 80%RH)の保存でカプリを生じ発色体の退色も著しい。また融点が 156°C と高いため、 100°C 付近の発色温度で十分な発色濃度を得るためにには、何らかの融点降下剤を併用しなければならない。近來の感熱

記録シート、特にファクシミリ記録用に用いられるものは、80～120°Cの記録温度での記録が要求されるため、融点が高すぎることは好ましくない。

従つて本発明の目的は、電子供与性無色染料と組合わせ使用したときの発色強度が十分で、カブリを生じにくく、発色後の発色体の堅牢性が十分な感熱記録材料を提供することである。

本発明の目的は電子供与性無色染料と、下記一般式で表わされる電子受容性化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料により達成された。



上式中Xはハロゲン原子を、Zは炭素原子数6から10までのアルキレン残基、アリルキレン残基又はシクロアルキレン残基を表わす。

本発明に係るフェノール化合物の特徴として以下のことがあげられる。

(1) 電子供与性無色染料との組合わせにより、

フェニル)ブタン

2, 2-ビース-(3-クロローダヒドロキシ
フェニル)ブタン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)ヘキサン

2, 2-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)ヘプタン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)オクタン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)ドデカン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)-2-メチルヘキサン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)-2-エチルブタン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)シクロヘキサン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)-1-フエニルメタン

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

高濃度の発色を与え、かつ発色前のカブリも非常に少い。

(2) 発色強度が安定であり、経時、温度、光等による退色が非常に少い。

(3) 融点が60～130°Cにあるものがほとんどで、感熱記録シートを構成したときに、融点降下剤等の添加の必要性がない。

(4) 坚牢性がほとんどなく安定である。

(5) 合成が容易であり、高収率で高純度のものが得られる。また原材料も安価である。

特に一般式中のZの炭素数が6～10のアルキレン残基である化合物が好ましい。またZの炭素数が5以下の中には、水溶性が増し、カブリを生じ易くなり好ましくなく、Zの炭素数が10以上であると融点が室温付近あるいはそれ以下の化合物がほとんどを占めるために有用性は極めて低下する。

次に本発明に係る電子受容性化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ

フェニル)-2-フエニルエタン

2, 2-ビース-(3-クロローダヒドロキシ
フェニル)-1-フエニルブタン

等。

次に本発明に係る電子受容性化合物の合成法について述べる。

これらはいずれも、過剰のハロフェノールと対応するアルデヒド又はケトンを反応させるか、あるいは対応するビース-(ダヒドロキシフェニル)アルカン化合物を塩素、塩化スルフリル等のハログン化剤によりハロゲン化することにより容易に得られる。

次に本発明に係る電子受容性化合物の合成例を示す。

合成例 1

1, 1-ビース-(3-クロローダヒドロキシ
フェニル)-2-エチルブタンの合成

3-クロロフェノール31.0g、ジエチルアセトアルデヒド10.0gと氷酛液7.29セフラスコ内に取り、5°C以下に冷却して搅拌下攪

硫酸50回を落下した。落下終了後、室温で10時間攪拌した後、反応混合物を水にあけ、トルエンで抽出する。抽出されたトルエン溶液からトルエンを留去した後、過剰のオークロロフェノールを水蒸気蒸留にて除去し、トルエン抽出を行つた。トルエンを減圧下留去し、トルエン-ヘキサンの混合溶媒中で再結晶し、1,1-ビースー(3-クロロローキーヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン26.0gを得た。触点127°Cであつた。

合成例 3

1,1-ビースー(3-クロロローキーヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの合成

1,1-ビースー(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン54g、塩化スルフリル52g、テオグリコール酸2g、四塩化炭素100mlとクロロホルム100mlをとり、50°Cで10時間攪拌した。反応終了後過剰の塩化スルフリルおよび四塩化炭素、クロロホルムを減圧下に留去し、シリカガルカラム精製し、1,1-ビースー(3-クロロローキーヒドロキシフェニル)シクロヘキサ

ン30.0gを得た。触点133~136°Cであつた。

次に本発明に係る感熱記録材料の製造方法の具体例を記す。

感熱記録材料の最も一般的な製造方法としては、先にあげたような電子供与性無色染料と、電子受容性化合物を各々別々に1~10重量%の水溶性高分子分散液中で、ボールミル、サンドミル等の手段により分散させ、混合した後、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等の無機顕微粉を加えて複合を作成する。これに必要に応じてバラフィンワックスエマルジョン、ラテックス系バインダー、感度向上剤、金剛石ケン、紫外線吸収剤などを添加することができるが、本発明のフェノール酸を用いた感度向上剤を使用する必要はなく、さらにワックス油、金剛石ケン、紫外線吸収剤なども著しく低減できる。その理由は、本発明のフェノール酸を用いた場合には、一般的に用いられているビスフェノールAを用いた場合等に比し、発色体の色調が光に対して安定であり、また感度向上剤

が原因となつて生じるステッキング(記録ヘッドとの粘着現象)等も生じにくいためである。

複合は最も一般的には原紙上に塗布される。

一般に塗布量は、固形分として2~10g/m²であり、下側は加熱発色時の裏面により、上側は主に経済的制約により決定される。

以下実施例を示すが、本発明は、この実施例のみに限定されるものではない。

実施例

(1) 試料1~6の作成

表-1に示した電子供与性無色染料5gを50mlポリビニルアルコール(ケン値度5.9g、重合度1000)水溶液50gとともにボールミルで一昼夜分散した。一方、同様に表-1に示した電子受容性化合物(フェノール酸)20gを50mlポリビニルアルコール水溶液200gとともにボールミルで一昼夜分散し、両分散液を混合した後カオリン(ジョージアカオリン)20gを添加してよく分散させ、さらにバラフィンワックスエマルジョン50g分散液(中京油脂セロゾールホーリ)50gを

5gを加えて複合とした。

溶液は50g/m²の坪量を有する原紙上に固形分散布量として6g/m²となるように塗布し、60°Cで1分間乾燥の後減圧60kW/cm²でスパークリヤンダーをかけ塗布紙を得た。

塗布紙は、圧力500g/cm²、加熱時間1秒の条件で加熱したスタンプにより加熱発色させ、発色強度が、ビニルアルコール度で1.00となる温度を求め、記録温度とした。

発色した値は45°C~110°Cの中間に1時間保育し、未発色部分のカブリ増加び発色部分の値の残存率((処理後の強度/処理前の強度)×100)を求めることにより耐光性の評価を行つた。さらに32,000luxの光の下に10時間保育して耐光性の評価を行つた。その結果を表-1表に示す。

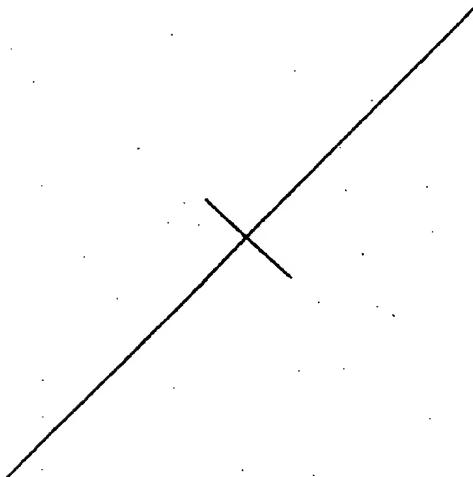
(2) 比較試料1~3の作成

試料1~3の作成に使用した処方と全く同一の処方で電子受容性化合物のみを表-1に示す本発明外の化合物に替えて同様の試験を行つた。結果

を同じく表-1に示した。

表-1中のカブリ濃度は、0.1%を超えると著しく商品価値を低下させる。また発色体の残存率も90%以上であることが好ましい。

この点からも、本発明の電子受容性化合物が極めてすぐれた感熱記録シートを与えることがわかる。



第 1 表

試料番	電子供与性無色染料	電子受容性化合物	カブリ濃度	記録温度	保存性		耐光性 **
					カブリ濃度*	残存率*	
1(本発明)	ヨーエトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン 2.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	110°C	0.07	98%	100%
2(*)	*	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン 2.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	115°C	0.07	93%	100%
3(*)	ヨーテニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン 2.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	105°C	0.08	100%	100%
4(*)	*	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	111°C	0.08	98%	100%
5(*)	クリスタルバイオレットラクトン	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン 2.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	108°C	0.07	98%	100%
6(*)	*	1.アービス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	115°C	0.07	97%	100%
比較試料1	ヨーエトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2.アービス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.09	122°C	0.11	45%	94%
*-2	ヨーテニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	*	0.13	118°C	0.20	60%	95%
*-3	クリスタルバイオレットラクトン	*	0.13	132°C	0.18	66%	81%

* * 5°C, RH 80%で1週間保存後の値

** 32,000luxの光で10時間

手 続 補 正 書

昭和57年1月27日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年特願第58-193号

2. 発明の名称 感熱記録材料

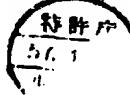
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名称(520)富士写真フィルム株式会社
代表者 大西寅



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537
1630
特開58-33494



特開58-33494(6)

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄、「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 7頁13行目の「ハロゲン原子」の後に「また
は水素原子を(元だし、2個のXの中少く
とも1個はハロゲン原子である。)」を挿入す
る。

2) 12頁2行目の「もつた。」の後に「また、
上記の半分の量の塩化スルフリルを使用して同様
に行えば、モノクロル化物が得られる。」を挿入
する。

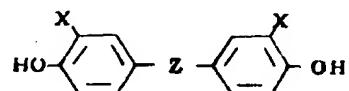
3) 14頁17行目の「」を「」と補正す
る。

4) 14頁18行日の「」を「」と補正す
る。

別紙1

特許請求の範囲

電子供与性無色染料と下記一般式で表わされる
電子受容性化合物を含有することを特徴とする感
熱記録材料



上式中Xはハロゲン原子または水素原子を(元
だし、2個のXの中少くとも1個はハロゲン原子
である。)、Zは炭素原子数6から10までのア
ルキレン残基、アラルキレン残基又はシクロアル
キレン残基を表わす。

別紙2 第 1 表

試料名	電子供与性無色染料	電子受容性化合物	カブリ濃度	記録温度	保存性		耐光性 保存率
					カブリ濃度	保存率	
1(本明)	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン	0.07	110°C	0.07	98%	100%
2(+)	*	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	115°C	0.07	95%	100%
3(+)	2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン	0.07	105°C	0.08	100%	100%
4(+)	*	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.06	111°C	0.08	98%	100%
5(+)クリスタルバイオレットラクトン	*	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン	0.07	108°C	0.07	98%	100%
6(+)	*	1,1'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	0.07	115°C	0.07	97%	100%
7(本明)	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.09	135°C	0.11	48%	96%
7-3	2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン	*	0.13	115°C	0.30	60%	98%
7-8クリスタルバイオレットラクトン	*	*	0.13	135°C	0.18	66%	81%
7-4	2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン	2,2'-ビス-(3-クロロ-6-ヒドロキシフェニル)プロパン	0.28	110°C	0.43	90%	95%

*** 5°C, RH 80% で 1 週間保存後の値

*** 3,000ルビズの光で 10 時間